

## Ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids, IL) – Eine Alternative als Elektrolytösungsmittel für Li-Ionen-Zellen?

Dr. Andreas Hofmann

Institut für Angewandte Materialien – Werkstoff- prozesstechnik – Abt. für Material- und Prozessentwicklung



KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und  
nationales Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft

[www.kit.edu](http://www.kit.edu)

2 18.06.2013

Dr. Andreas Hofmann

IAM-WPT-MPE

- Batterie- und Elektrolytforschung am KIT (Li-Ionen-Zelle)
- Ionische Flüssigkeiten, eine besondere Stoffklasse?
- Elektrolyte und ionische Flüssigkeiten (IL)
- Zelltests mit Elektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten
- Chancen und Nachteile von ILs – eine Gegenüberstellung

3

18.06.2013

Dr. Andreas Hofmann

IAM-WPT-MPE

## Überblick

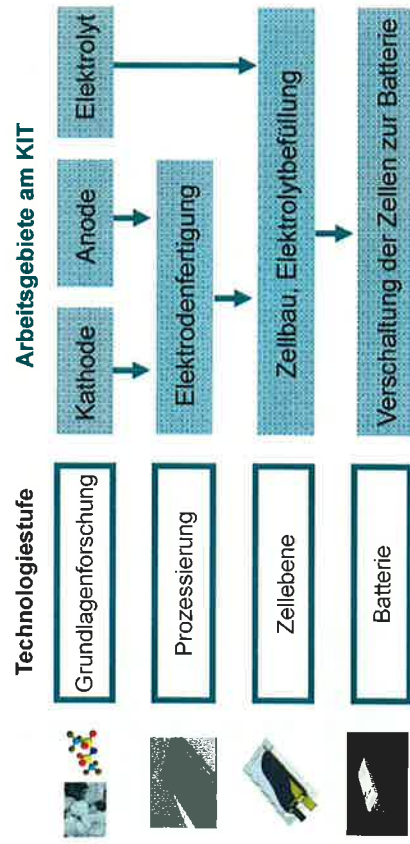
- Batterie- und Elektrolytforschung am KIT (Li-Ionen-Zelle)
- Ionische Flüssigkeiten, eine besondere Stoffklasse?
- Elektrolyte und ionische Flüssigkeiten (IL)
- Zelltests mit Elektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten
- Chancen und Nachteile von ILs – eine Gegenüberstellung

2 18.06.2013

Dr. Andreas Hofmann

IAM-WPT-MPE

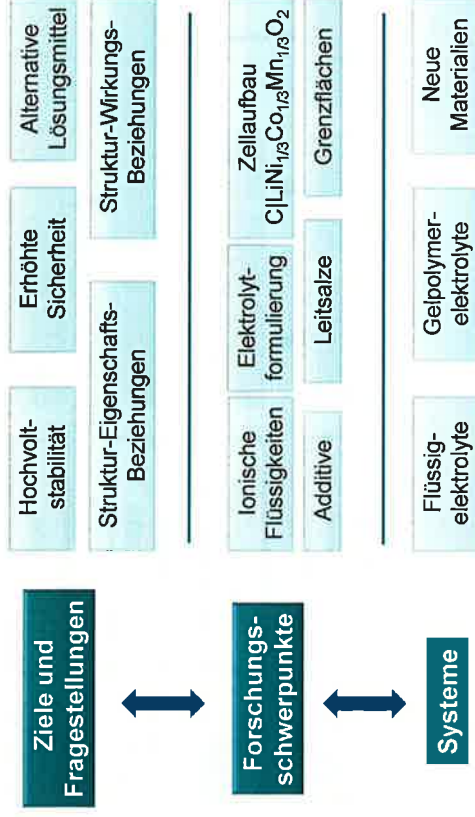
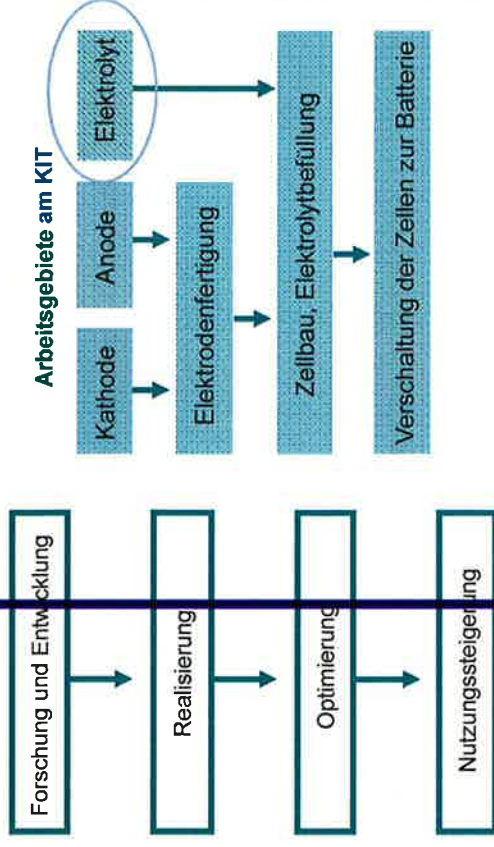
## Energiespeicher am KIT: Lithium-Ionen Batterie



4 18.06.2013

Dr. Andreas Hofmann

IAM-WPT-MPE



## Was sind Ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids)?

- „Salzschmelzen“ mit niedrigen Schmelzpunkten ( $< 100^\circ\text{C}$ )
- RTIL (room temperature ionic liquids): Schmelzpunkt unter  $25^\circ\text{C}$
- Bestehen aus Ionen
- Fehlende Symmetrie der **Kationen** und Anionen
- Unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur praktisch ohne Dampfdruck



Geeignet für Brennstoffzellen\*

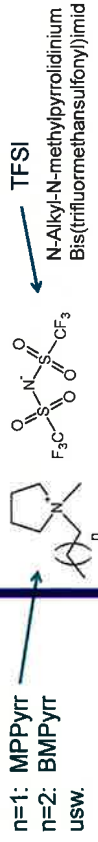
Geeignet für Membranen\*



## Was sind Ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids)?

- „Salzschmelzen“ mit niedrigen Schmelzpunkten ( $< 100^\circ\text{C}$ )
  - RTIL (room temperature ionic liquids): Schmelzpunkt unter  $25^\circ\text{C}$
  - Bestehen aus Ionen
  - Fehlende Symmetrie der Kationen und Anionen
  - Unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur praktisch ohne Dampfdruck
- Geeignet für Lithium-Ionen-Zellen, Superkondensatoren\* und Farbstoffsolarzellen**
- Geeignet für Brennstoffzellen\***
- Geeignet für Membranen\***

Beispiel von oft verwendeter Verbindungsklasse:



## Welche positiven Eigenschaften bringen Ionische Flüssigkeiten (IL) mit sich?

- Langzeitthermostabil bis  $200 - 300^\circ\text{C}$
- Akzeptable ionische Leitfähigkeit
- Große elektrochemische Stabilität (elektrochemisches Fenster bis  $5 - 6\text{ V}$ )
- Vernachlässigbarer Dampfdruck
- Schwer entflammbar, hohe Flammpunkte
- Maximale Ladungsdichte in einer Flüssigkeit vereint
- Schwache Coulomb-Wechselwirkungen (häufig 1:1-Salze)
- keine gerichteten Assoziate, die sterisch begünstigt sind
- Keine Lösungsmittel-co-Interkalation in Elektroden-schicht
- Flüssig in weitem Temperaturbereich



Bildquelle: iolTec

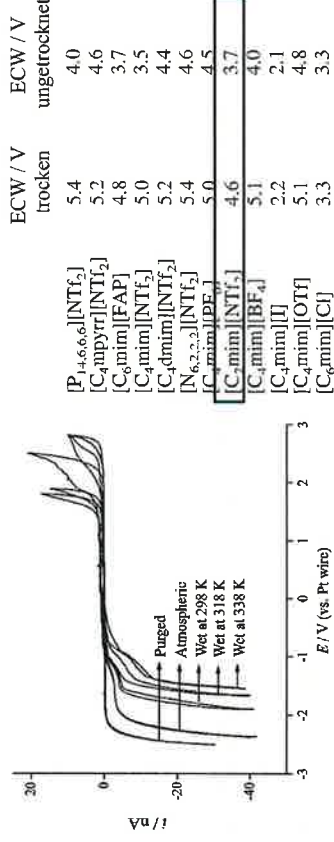
## Leitfähigkeiten ionischer Flüssigkeiten

	Ionische Flüssigkeit	Leitfähigkeit* (mS/cm)
■ Akzeptable ionische Leitfähigkeit	EMIM-TFSI	7.46
■ Messprinzip: Impedanzspektroskopie (EIS)	MPIM-TFSI	4.58
■ Bereich: mS/cm	BMIM-TFSI	3.04
■ Leitfähigkeit sinkt mit steigender Kationengröße	HMIM-TFSI	1.84
■ Viskosität steigt mit zunehmender Kationengröße	MPPyr-TFSI	4.3
■ Wassergehalt wichtig	BMPyr-TFSI	3.0
	MPPip-TFSI	1.5
	BPPip-TFSI	0.94

\* Wassergehalt  $< 20\text{ ppm}$

## Abhängigkeit des elektrochemischen Fensters vom Wassergehalt\*

Ionische Flüssigkeit: 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethansulfonyl)imide



Elektroden:  $10\text{ }\mu\text{m Pt}$  vs. Pt-Draht ( $0.3\text{ mm}$ );  $v = 100\text{ mV s}^{-1}$

Wassergehalt hat deutlichen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten



- **Prozesstechnologie**
  - Gastrennung
  - Metal-Extraktion
- **Funktionale Flüssigkeiten und Additive**
  - Oberflächenreakanzien
  - Hydrauliköle
- **Synthese und Katalyse**
  - Lösungsmittel
  - Nanopartikelsynthese
  - Enzymreaktionen
- **Wärmetransport und Wärmekonversion**
  - Thermische Fluide
  - Kühlmedien
- **Analytik**
  - Karl-Fischer-Titration
  - GC-Materialien
- **Elektrochemie**
  - Brennstoffzellen und Batterien
  - Sensoren
  - Supercaps
  - Farbstoffsolarzellen

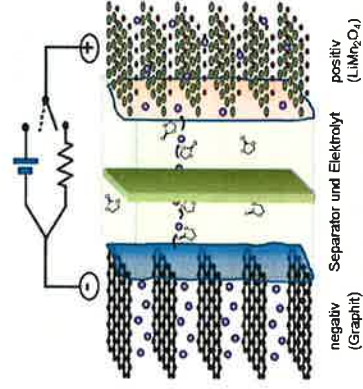
## Was ist ein Elektrolyt und was macht er in der Zelle?

„Chemische Verbindungen, die im festen Zustand Ionenkristalle bilden und in geschmolzener Form oder in Lösung in Ionen dissoziiert vorliegen“ \*

„Feste, flüssige oder gelartige chemische Substanzen, die Ionen aufnehmen, abgeben und in hinreichendem Maße transportieren können.“ \*\*

Lithium-Salz +  
Matrix + Additive

- Lösungen von Salzen (in der Regel 1,1-Salze), „Elektrolytlösung“
- Viel-Komponentensystem
- Alle Komponenten wechselwirken miteinander
- Eigenschaften werden bestimmt durch Komponenten



- Batterie- und Elektrolytforschung am KIT (Li-Ionen-Zelle)
- ionische Flüssigkeiten, eine besondere Stoffklasse?
- Elektrolyte und ionische Flüssigkeiten (IL)
- Zelltests mit Elektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten
- Chancen und Nachteile von ILs – eine Gegenüberstellung

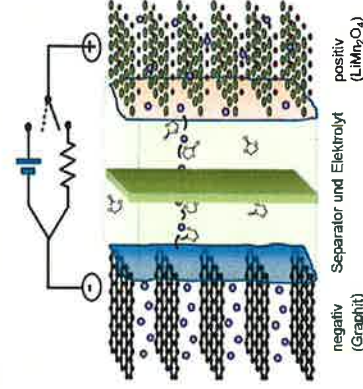
## Was ist ein Elektrolyt und was macht er in der Zelle?

„Chemische Verbindungen, die im festen Zustand Ionenkristalle bilden und in geschmolzener Form oder in Lösung in Ionen dissoziiert vorliegen“ \*

„Feste, flüssige oder gelartige chemische Substanzen, die Ionen aufnehmen, abgeben und in hinreichendem Maße transportieren können.“ \*\*

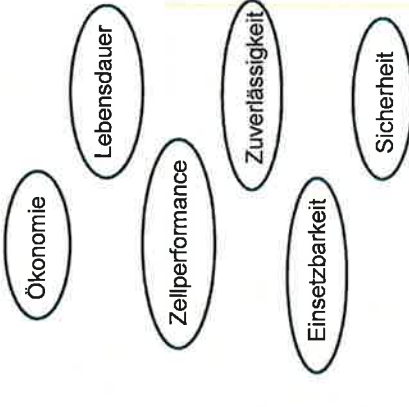
Lithium-Salz +  
Matrix + Additive

- Ermöglichen Li-Ionen-Transport zwischen den Elektroden
- Grundlage für Stromtransport im äußeren Leiter
- Bildet an der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode Grenzschichten aus („solid electrolyte interface“)



## Anforderungen an einen optimalen Elektrolyten für Li-Ionen-Zellen

- Flüssig über einen weiten Temperaturbereich
- Niedrige Viskosität
- Hoher Dampfdruck/Flammpunkt
- Unbrennbarkeit
- Sehr gute Löslichkeit für Li-Salze
- Hohe Lithiumionen-Leitfähigkeit
- Große elektrochemische Stabilität
- Hohe chemische und thermische Stabilität
- Hohe Zyklierbarkeit
- Billig und ungiftig



## Verbesserungsbedarf heutiger Elektrolyten

- Ersatz von LiPF<sub>6</sub>
- Anpassung und Einsatz der Elektrolyte
  - Neue Elektrodenmaterialien erfordern Elektrolytanpassung
  - Elektrolytbefüllung, Selektrolyte, Feststoffelektrolyte
  - Tieftemperatur Elektrolyte (Laden unter 0 °C)
  - Lösungsmittelinterkalation
- Elektrolyte für den „Hochvoltbereich“
  - Neue Lösungsmittel, Leitsalze und Additive nötig über 4.2 V
  - Elektrolytzersetzung, Gasbildung
- Sicherheitsaspekte
  - Toxizität
  - „Intrinsische“ Elektrolytsicherheit
  - Ausfallsicherheit



Dimethylecarbonat

Lösung einiger Fragestellungen mit Hilfe von **ionischen Flüssigkeiten** möglich?

## Elektrolyte für Li-Ionen-Zellen

Stand der Technik:

- Carbonat-basierte Elektrolyte (z.B. LP-30 von Merck)
- Gelpolymerelektrolyte mit flüssigem Anteil (Carbonat-basiert)

Zusammensetzung:

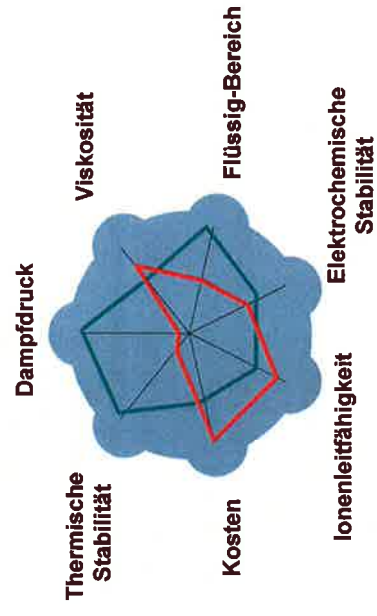
- Organische Carbonate (z.B. Dimethylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, usw.)
- Evtl.: Polymermatrix
- 1M LiPF<sub>6</sub>
- Additive und Stabilisatoren

Eigenschaften:

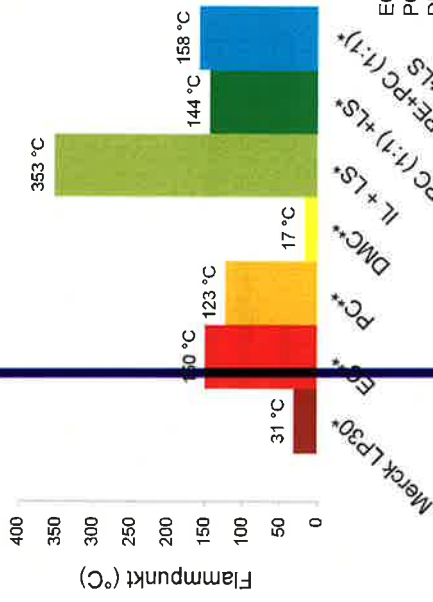
- + Ionische Leitfähigkeit: 8,2 mS cm<sup>-1</sup>
- + Stabil bis 4.2 V vs. Li/Li<sup>+</sup>
- Leicht entzündlich
- Flammpunkt: **24 °C**
- Temperaturbereich bis maximal **~60 °C**



## Vergleich von Elektrolyten auf Basis **ionischer Flüssigkeiten (IL)** und **organischer Carbonate**



## Flammpunkte von IL-basierten Elektrolyten im Vergleich



\* Messwert nach ASTM D 6450 Miniclash FLPH, Grabner Instruments  
 \*\* Herstellerangaben

## Ionische Flüssigkeiten\* (IL) mit Leitsalz\*\*

- **Rheologie**
  - Zugabe von Leitsalz erhöht die Viskosität
  - Art des Leitsalzes hat geringen Einfluss auf die Viskosität
- **Leitfähigkeit**
  - Zugabe von Leitsalz reduziert die Leitfähigkeit
  - Solvation des  $\text{Li}^+$ -Ionen ist nicht bekannt vermutet:  $[\text{LiX}_n]^{n+1}$  mit  $n = 2, 3$
- **Elektrochemisches Fenster (ECW)**
  - Großes ECW an der Platin Arbeitselektrode von  $> 5 \text{ V}$
- **Thermische Stabilität**
  - Bis  $300^\circ\text{C}$  keine Zersetzung der reinen ionischen Flüssigkeit
  - Zugabe von Leitsalz führt zu Gefrierpunktniedrigung
  - Zersetzung abhängig von Leitsalz und ionischer Flüssigkeit (z.B.  $\text{LiPF}_6$  ab  $60^\circ\text{C}$ )

\* Imidazolium / Pyrrolidinium-TFSI  
 \*\* Leitsalz:  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiTFSI}$

## Ionische Flüssigkeiten in Mischungen

- Reine ionische Flüssigkeiten in Li-Ionen-Zellen nicht optimal
  - Hohe Viskosität
  - Niedrige ionische Leitfähigkeit (Li-Leitfähigkeit)
  - Zellen zyklisieren nur bei geringen Lade- und Entladeraten (0.1 C)
- Zugabe von organischen Lösungsmitteln
  - Sulfolane, Carbonate
  - Reduzierte Viskosität und verbesserte Leitfähigkeit
  - Erhalt der Sicherheit

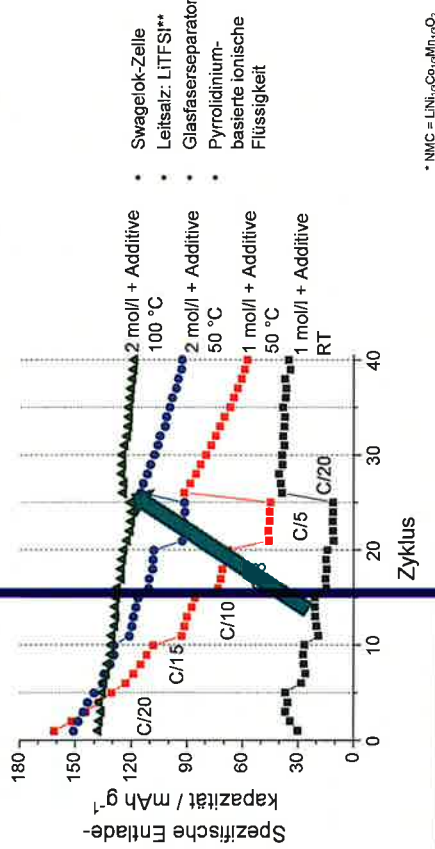


## Verbesserte Elektrolyte für Li-Ionen Batterien

- Batterie- und Elektrolytforschung am KIT (Li-Ionen-Zelle)
- Ionische Flüssigkeiten, eine besondere Stoffklasse?
- Elektrolyte und Ionische Flüssigkeiten (IL)
- Zelltests mit Elektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten
- Chancen und Nachteile von ILs – eine Gegenüberstellung

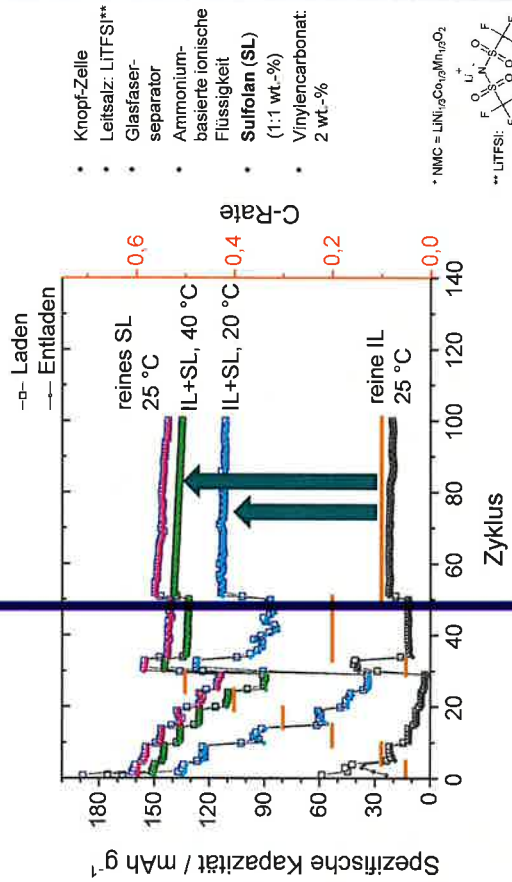


## Reine ionische Flüssigkeiten in C|NMC-Zellen \*

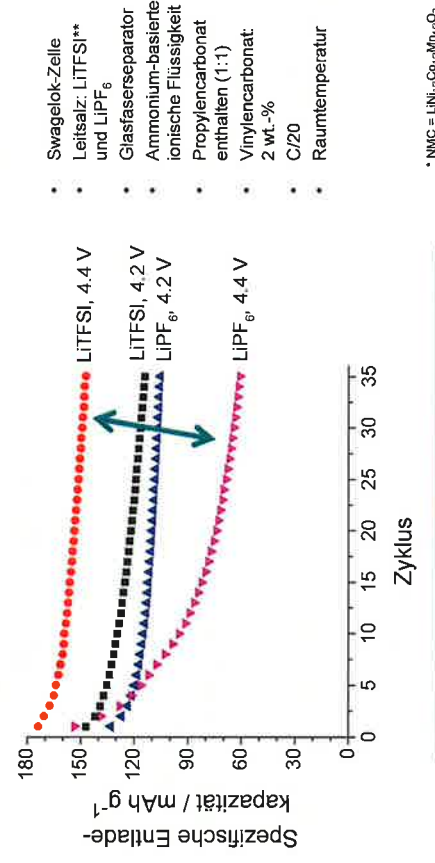


→ Zelloptimierung

## Ionische Flüssigkeiten in Mischungen (C|NMC)\*



## Ionische Flüssigkeiten in Mischungen (C|NMC)\*



→ Mischung mit Propylencarbonat (1:1)  
LiTFSI bei höheren Spannungen stabiler

## Können ILs in Li-Ionen-Zellen verwendet werden?

- Neue Formulierung nötig
- Zugabe von Lithium-Salz reduziert die ionische Gesamtleitfähigkeit
- Zugabe von organischen Lösungsmitteln
  - Erhöht die Leitfähigkeit der Elektrolyten
  - Nicht-Brennbarkeit bleibt erhalten (in gewissen Grenzen)
  - Großes elektrochemisches Fenster
  - Zyklen- und Ladeverhalten werden verbessert
- Keine Interkalation des IL-Kations

→ Prinzipielle Verwendbarkeit gegeben

- Batterie- und Elektrolytforschung am KIT (Li-Ionen-Zelle)
- Ionische Flüssigkeiten, eine besondere Stoffklasse?
- Elektrolyte und ionische Flüssigkeiten (IL)
- Zelltests mit Elektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten
- Chancen und Nachteile von ILs – eine Gegenüberstellung

20

18.06.2013

Dr. Andreas Hofmann

IAI-WPT-MPE

## Chancen und Nachteile von IL-basierten Elektrolyten

Vorteile und Chancen	Nachteile, Probleme
Gute Temperaturstabilität	Tiefe Temperaturen
Sehr hoher Dampfdruck	Viskosität
Keine Brennbarkeit	Eingeschränkte Lithumbeweglichkeit
Verzögerte Dendritenbildung (Lithium)	Schnelle Laderaten nicht möglich (> 0.2 C)
Erhöhter ionischer Anteil im Elektrolyten	Gegebenenfalls Ableiterkorrosion
Großer Spannungsbereich	Löslichkeit von bestimmten Leitsalzen
Mischbarkeit mit organischen Lösungsmitteln	Preis
Erfolgreiche Zelltests mit mehreren hundert Zyklen	Entwicklungsstadium

30

18.06.2013

Dr. Andreas Hofmann

IAI-WPT-MPE

## Ausblick: Fragestellungen, bei denen ILs helfen können

- Höherer Temperaturbereich (> 60 °C)
- Langsame Lade- und Entladeraten ausreichend
- Verwendung von Li-Metall als Anode (Dendritenhemmung!)
- Hochvoltbereich (> 4.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)
- Eigenschaften können nicht durch Additivierung erreicht werden
- Toxizität
- Inkaufnahme höherer Preise; Materialkosten vs. Systemkosten



Abhängig von System und Fragestellung



Eine Möglichkeit, offene Fragestellungen zu lösen

31

18.06.2013

Dr. Andreas Hofmann

IAI-WPT-MPE

## Danksagung und Kooperationspartner im Elektrolytbereich

- Prof. Dr. Thomas Hanemann
- Dr. Michael Schulz
- Dr. Martin Tosoni
- Bing Li
- Oliver Schwindt
- Lisa Merklein
- Stephanie Borchers
- Lukas Ahrens



32

18.06.2013

Dr. Andreas Hofmann

IAI-WPT-MPE



Vielen Dank für Ihre  
Aufmerksamkeit!

Weitere Informationen:

Tel.: +49 (0)721 508-25920  
Mail: [andreas.hofmann2@kit.edu](mailto:andreas.hofmann2@kit.edu)  
Internet: <http://www.iam.kit.edu/wpt/>

